

PHOTOPOLYMERIZABLE THERMOSETTING RESIN COMPOSITION**Publication number:** JP10020493**Publication date:** 1998-01-23**Inventor:** NOJIMA KOJI; IDO TOYOYUKI**Applicant:** CIBA GEIGY JAPAN LTD**Classification:**

- international: *G03F7/027; C08G59/00; C08G59/18; C08G59/40; G03F7/032; G03F7/033; G03F7/038; H05K3/28; H05K3/28; G03F7/027; C08G59/00; G03F7/032; G03F7/033; G03F7/038; H05K3/28; H05K3/28; (IPC1-7): G03F7/027; C08G59/18; C08G59/40; G03F7/027; G03F7/032; H05K3/28*

- European: G03F7/032; G03F7/033; G03F7/038S

Application number: JP19960169236 19960628**Priority number(s):** JP19960169236 19960628**Also published as:**

WO9800759 (A1)

EP0909407 (A1)

US6399277 (B1)

EP0909407 (A0)

CN1223727 (A)

more >>

[Report a data error here](#)**Abstract of JP10020493**

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve working property such as coating property and drying property, heat resistance against soldering, solvent resistance, chemical resistance, etc., by using a specified unsatd. resin as an active energy ray-hardening resin component. **SOLUTION:** The active energy ray-hardening resin is selected from an unsatd. resin (A) obtd. by the reaction of an unsatd. monobasic acid copolymer resin and an alicyclic epoxy group-contg. unsatd. compd., and an unsatd. resin (B) obtd. by the reaction of an alicyclic epoxy group-contg. copolymer resin and an acid group-contg. unsatd. compd. As for the unsatd. monobasic acid copolymer resin used for the reaction to produce the unsatd. resin (A), an acid group-contg. acryl resin is preferably used, and a copolymer produced by copolymn. of monomers selected from (meth)acrylic acid and the like can be used. As for the alicyclic epoxy group-contg. copolymer resin for the production of the unsatd. resin (B), such a copolymer can be used that is produced by copolymn. of a compd. having one radical polymerizable unsatd. group and an alicyclic epoxy group in one molecule and an acryl or vinyl monomers.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-20493

(43)公開日 平成10年(1998)1月23日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/027	5 1 1		G 0 3 F 7/027	5 1 1
	5 1 5			5 1 5
C 0 8 G 59/18	N L E		C 0 8 G 59/18	N L E
59/40	N K J		59/40	N K J
G 0 3 F 7/032	5 0 1		G 0 3 F 7/032	5 0 1
審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 24 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-169236

(22)出願日 平成8年(1996)6月28日

(71)出願人 000229209

日本チバガイギー株式会社

兵庫県宝塚市美幸町10番66号

(72)発明者 野島 康治

大阪府大阪市淀川区宮原5丁目8番7-305

(72)発明者 井戸 豊幸

兵庫県宝塚市小浜2丁目5番40-203

(74)代理人 弁理士 尊 経夫 (外2名)

(54)【発明の名称】 光重合性熱硬化性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 ソルダレジストに要求される、コーティング性、乾燥性、タック性、光硬化性、現像性、熱硬化性、ポットライフ・シェルフライフ、はんだ耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性、密着性、電気絶縁性、耐電食性、加湿下の電気特性、耐メッキ性、防錆処理基板上の密着性などに優れた希及び弱アルカリ水溶液で現像可能な感光性樹脂組成物の提供。

【解決手段】 (A) 酸基含有アクリル樹脂と脂環式エポキシ基含有不飽和化合物との反応または脂環式エポキシ基含有アクリル樹脂と酸基含有不飽和化合物との反応により得られる活性エネルギー線硬化性樹脂、(B) 希釈剤、(C) 光重合開始剤、(D) 硬化密着付与剤及び(E) エポキシ基を有する化合物からなる光重合性熱硬化性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 活性エネルギー線硬化性樹脂

(a)、(B) 希釈剤、(C) 光重合開始剤、(D) 硬化密着付与剤及び(E) エポキシ基を有する化合物からなる組成物であつて、前記活性エネルギー線硬化性樹脂(a)が、(i) 不飽和一塩基酸共重合樹脂と脂環式エポキシ基含有不飽和化合物との反応により得られる不飽和樹脂(a-1)及び(ii) 脂環式エポキシ基含有共重合樹脂と酸基含有不飽和化合物との反応により得られる不飽和樹脂(a-2)から選択されることを特徴とする光重合性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 (A) 成分30～70重量部、(B) 成分5～50重量部、(C) 成分3～20重量部、(D) 成分0.1～7重量部及び(E) 成分5～50重量部からなる請求項1記載の光重合性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 40～250mg KOH/gの酸価を有する活性エネルギー線硬化性樹脂(a)である請求項1記載の光重合性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 (A) 成分が、請求項1記載の活性エネルギー線硬化性樹脂(a)と、40～160mg KOH/gの酸価を有する感光性プレポリマー(b)との配合物であり、該感光性プレポリマー(b)が、(i) ノボラック型エポキシ化合物と α ・ β 不飽和カルボン酸とのエステル化反応により生成するエポキシ基の全エステル化生成物と飽和又は不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られるプレポリマー(b-1)(ii) ノボラック型エポキシ化合物と α ・ β 不飽和カルボン酸とのエステル化反応により生成するエポキシ基の部分エステル化生成物と飽和又は不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られるプレポリマー(b-2)及び(iii) ジイソシアネート類と1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート類との反応生成物を上記全エステル化生成物の二級水酸基と反応させて得られる反応生成物と飽和又は不飽和多塩基酸無水物とを反応せしめて得られるプレポリマー(b-3)から選択され、配合比が(a)100重量部当り(b)5～100重量部である請求項1記載の光重合性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項5】 希釈剤(B)が、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類、グリコール類のモノ又はジ(メタ)アクリレート類、アクリルアミド類、アミノアルキル(メタ)アクリレート類、多価アルコール又はこれらのエチレンオキシサイドもしくはプロピレンオキシサイド付加物の多価(メタ)アクリレート類、フェノール類またはこれらのエチレンオキシサイドもしくはプロピレンオキシサイド付加物の(メタ)アクリレート類、グリシジルエーテル類の(メタ)アクリレート類およびメラミン(メタ)アクリレートからなる群から選ばれた少なくとも1種の光重合性ビニル系モノマーである請求項1乃至4項記載の光重合性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項6】 希釈剤(B)が、ケトン類、芳香族炭化

水素類、グリコールエーテル類、エステル類、アルコール類、脂肪族炭化水素類および石油系溶剤からなる群から選ばれた少なくとも1種の有機溶剤である請求項1乃至4項記載の光重合性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項7】 希釈剤(B)の配合量が前記活性エネルギー線硬化性樹脂(A)100重量部当り20～300重量部である請求項1乃至4項記載の光重合性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項8】 光重合開始剤(C)の配合量が前記活性エネルギー線硬化性樹脂(A)100重量部当り0.2～30重量部である請求項1乃至4項記載の光重合性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項9】 硬化密着付与剤(D)が、イミダゾール誘導体、トリアゾール誘導体、テトラゾール誘導体、グアナミン類、ポリアミン類またはこれらの有機酸塩もしくはエポキシアダクト、三級アミン類、ポリフェノール類、有機ホスフィン類、ホスホニウム塩類、四級アンモニウム塩類、多塩基酸無水物、光カチオン重合触媒及びスチレン-マレイン酸樹脂、シランカップリング剤から選ばれる請求項1乃至4項に記載の光重合性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項10】 エポキシ化合物(E)が、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ジグリシジルフタレート樹脂、ヘテロサイクリックエポキシ樹脂、ビギシレノール型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂及びテトラグリシジルキシレノイルエポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAのノボラック型エポキシ樹脂、キレート型エポキシ樹脂、グリオキサール型エポキシ樹脂、アミノ基含有エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノリック型エポキシ樹脂、シリコーン変性エポキシ樹脂、 ϵ -カプロラクトン変性エポキシ樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種のエポキシ樹脂である請求項1乃至4項に記載の光重合性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項11】 エポキシ化合物(E)と前記活性エネルギー線硬化性樹脂(A)との配合比率が50～95:50～5(重量基準)である請求項1乃至4項記載の光重合性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項12】 無機充填剤を含有する請求項1乃至4項記載の光重合性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項13】 着色剤、熱重合禁止剤、増粘剤、消泡剤、レベリング剤からなる群から選ばれた少なくとも1種の添加剤を含有する請求項1乃至4項記載の光重合性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項14】 ソルダーレジストとして使用される請求項1乃至4項記載の光重合性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項15】 請求項1乃至4項のいずれか1項記載

の光重合性熱硬化性樹脂組成物をプリント配線板上に塗布し、予備乾燥した後、フォトマスクを通して選択的に活性エネルギー線により露光して光重合させ、未露光部分を現像液で現像してレジストパターンを形成し、その後加熱して熱硬化させることを特徴とするソルダーレジストパターンの形成方法。

【請求項16】 現像液が、シクロヘキサノン、キシレン、テトラメチルベンゼン、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、セルソルブアセテート、プロパノール、プロピレングリコール、トリクロロエタン、水酸化カリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、炭酸ナトリウム水溶液、炭酸カリウム水溶液、ケイ酸ナトリウム水溶液、アンモニア水溶液及びアミン水溶液よりなる群から選ばれる少なくとも1種の現像液である請求項15項記載のソルダーレジストパターンの形成方法。

【請求項17】 光重合性熱硬化性樹脂組成物をプリント配線板にスクリーン印刷、カーテンコーティング、ロールコーティングまたはスプレーコーティングにより塗布する請求項15項記載のソルダーレジストパターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性熱硬化性樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、プリント配線板用ソルダーレジストとして有利な新規な感光性熱硬化性樹脂組成物及び該感光性熱硬化性樹脂組成物を用いて塗工した後、一定温度の乾燥機で乾燥し所定のパターン形成したフィルムを通し選択的に活性光線により露光し未露光部分を現像し、更に加熱することによるソルダーレジストパターンの形成方法に関する。

【0002】本発明は、密着性、耐水溶性フラックス性、耐水性、耐湿性、電気特性、感光性、解像性、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、耐白化性に優れたソルダーレジストに適し、しかもプリント配線板の回路を保護する為に使用される防錆剤上での密着性にも優れた感光性熱硬化性樹脂組成物に関する。

【0003】また、本発明によりプリント配線板製造時に問題になっているガス発生による周辺機器へのガス付着、及びガス発生による環境問題などの対策が可能となった。

【0004】

【従来の技術】電子部品をコンパクトに組み込むためにプリント配線板を使用することが一般的によく行なわれている。このプリント配線板は、積層板に張り合わせた銅箔を回路配線に従ってエッチングしたもので、電子部品が所定の場所に配置されてはんだ付けが行なわれる。ソルダーレジストは、このようなプリント配線板に電子部品をはんだ付けする前工程で使用されるもので、回路導体のはんだ付けする部分を除いた全面に皮膜形成され

るものである。このような皮膜は、はんだ付けの際にはんだが不必要な部分に付着するのを防止する絶縁膜として機能するとともに、回路導体が空気に直接曝されて酸化や湿分により腐食されるのを防止する保護膜としても機能するもので、なくてはならないものである。従来、このようなソルダーレジストは基板上にスクリーン印刷し、紫外線または熱により硬化させることで形成されてきた。これらのソルダーレジストは、産業用としては、例えば特公昭51-14044公報に開示されている。

【0005】また、民生用として生産性を重視した材料として、例えば特公昭61-48800公報に開示されているような速硬化性の紫外線硬化型のものが主流となっている。しかし、プリント基板は高密度化実現のため微細化（ファイン化）、多量化及びワンボード化の一途をたどっており、目覚ましいテンポで高度化されると共に実装方式も表面実装技術（SMT）へと一段と推移してきた。ソルダーレジストもファイン化SMTに伴い高解像性、高精度、高信頼性の要求が高まり、民生用基板、産業用基板を問わずスクリーン印刷法から位置精度、導体エッジ部の被覆性に優れる液状フォトレジスト法が提案されている。例えば、特開昭57-55914号公報にウレタンジ（メタ）アクリレートと特定の線状高分子化合物と増感剤とを含有してなるドライフィルム型フォトレジストが開示されている。これらのドライフィルム型フォトレジストを高密度プリント配線板に用いた場合、はんだ耐熱性や密着性が充分でない。

【0006】また、アルカリ現像可能な活性エネルギー線硬化材料として特公昭56-40329号、特公昭57-45785号にエポキシ樹脂に不飽和モノカルボン酸を反応させ、さらに多塩基酸無水物を付加させた反応生成物をベースポリマーとする材料が示されている。また特開昭61-243869号にはノボラック型エポキシ樹脂を使用した耐熱性・耐薬品性が良好な希アルカリ水溶液で現像可能な液状ソルダーレジスト組成物が示されている。しかしながら上記ソルダーレジスト組成物はアルカリ現像液に可溶とするために反応させる多塩基酸無水物、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤の組み合わせによっては、レジスト塗布後の乾燥時に熱硬化が進み、現像不良となる場合や、電食、銅箔表面の変色を起こす。また多塩基酸無水物を反応させてできたカルボン酸の影響で電気特性が悪いことや、ソルダーレジストとしての特性を得るために使用する熱硬化成分であるエポキシ樹脂が少ないと耐熱性、密着性が劣り、多くなると希アルカリ水溶液での現像が困難となる制限がある。さらに、上記ソルダーレジスト組成物は、紫外線による硬化が遅く露光時間が長くなることや、いまだに十分な耐熱性が得られるにいたっていないという問題がある。

【0007】また、これらを解決すべく特開平7-50

473号、特公平7-17737号にはノボラック型エポキシ樹脂、特にクレゾールノボラックエポキシ樹脂エステル化酸付加物、増感剤、エポキシ化合物、エポキシ硬化剤などからなるソルダーレジスト組成物が示されている。しかしながらこれらのソルダーレジストは感光性が悪いため、感光性を向上させる為に、重合性ビニルモノマーの量を多くしたり、光開始剤の量を多くして感光性を向上させている。前者はタック性が悪くなりフィルムの張り付やレジストが付着し剥がれの原因になる。後者は光開始剤の量を多く添加することで感光性は向上するが、露光時やポストキュアーのときに未反応物が昇華し、基板を汚したり、環境を汚染したりし問題となっている。また、地球環境保護を目的として、プリント配線板に各種部品をはんだ付け後、洗浄する方法が問われている。これらの問題を解決すべく使用されるフラックスが環境保護から、溶剤洗浄から水洗浄方法になり、水溶性のフラックスや無洗浄型のフラックスが使用されるようになった。これらのフラックスは強活性の物が多く、ソルダーレジストの耐熱性に問題を生じるようになり、レジスト耐性の向上が要求されている。さらに、はんだ付け方法が表面実装化され、プリント配線板の酸化防止を目的として無電解金メッキが行われたり、防錆処理を行ったりする。これらの処理をレジストが塗工される前に行ったり、レジストが形成された後に処理されたりするこれらの処理によりレジストの剥がれが問題になっている。また、プリント配線板の高密度化により基板の面処理方法が機械研磨から化学研磨へと移行しつつあり、防錆処理上での密着性の要求が高まっている。レジストの特性面では、プリント基板の高密度化の要求により解像性や電気特性などの高い要求が示されている。クレゾールノボラック型のエポキシ変性樹脂を主成分にしている現時点のソルダーレジストでは充分とは言えず、信頼性にも問題がある。これらの問題を解決すべく本発明者は優れたソルダーレジスト組成物を得ようと鋭意研究を重ねた結果、本発明に至った。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記のような種々の問題がなく作業性、諸特性に優れた感光性熱硬化性樹脂組成物を提供することにある。本発明では、ソルダーレジストに要求される、作業性では、コーティング性、乾燥性、タック性、光硬化性、現像性、熱硬化性、ポットライフ・シェルフライフなどの性能に優れた短時間でプリント配線版を作成できることや、特性面では、はんだ耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性、密着性、電気絶縁性、耐電食性、加湿下の電気特性、耐メッキ性、防錆処理基板上の密着性などに優れた希及び弱アルカリ水溶液で現像可能な液状フォトレジストとして有用な感光性樹脂組成物を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記問題点を

解決するために、光重合性熱硬化性樹脂組成物を構成する活性エネルギー線硬化性樹脂(a)成分として、

(i) 不飽和一塩基酸共重合樹脂と脂環式エポキシ基含有不飽和化合物との反応により得られる不飽和樹脂(a-1)又は(ii)脂環式エポキシ基含有共重合樹脂と酸基含有不飽和化合物との反応により得られる不飽和樹脂(a-2)を使用することにより上記した問題点をすべて解消することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明の第1の型の光重合性熱硬化性樹脂組成物は、(A)活性エネルギー線硬化性樹脂(a)、(B)希釈剤、(C)光重合開始剤、(D)硬化密着付与剤及び(E)エポキシ基を有する化合物からなる組成物であつて、前記活性エネルギー線硬化性樹脂(a)が、(i)不飽和一塩基酸共重合樹脂と脂環式エポキシ基含有不飽和化合物との反応により得られる不飽和樹脂(a-1)及び(ii)脂環式エポキシ基含有共重合樹脂と酸基含有不飽和化合物との反応により得られる不飽和樹脂(a-2)から選択されることを特徴とする光重合性熱硬化性樹脂組成物である。

【0011】また、本発明の第2の型の光重合性熱硬化性樹脂組成物において、(A)成分が、活性エネルギー線硬化性樹脂(a)と、40~160mg KOH/gの酸価を有する感光性プレポリマー(b)との配合物であり、該感光性プレポリマー(b)が、(i)ノボラック型エポキシ化合物と α ・ β 不飽和カルボン酸とのエステル化反応により生成するエポキシ基の全エステル化生成物と飽和又は不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られるプレポリマー(b-1)(ii)ノボラック型エポキシ化合物と α ・ β 不飽和カルボン酸とのエステル化反応により生成するエポキシ基の部分エステル化生成物と飽和又は不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られるプレポリマー(b-2)及び(iii)ジイソシアネート類と1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート類との反応生成物を上記全エステル化生成物の二級水酸基と反応させて得られる反応生成物と飽和又は不飽和多塩基酸無水物を反応せしめて得られるプレポリマー(b-3)から選択され、配合比が(a)100重量部当り(b)5~100重量部である光重合性熱硬化性樹脂組成物である。

【0012】各成分の好ましい配合割合は、(A)40~60重量部、(B)0~50重量部、(C)0.5~10重量部、(D)0.01~10重量部、(E)10~30重量部である。

【0013】本発明は、また、上記第1及び第2の型の光重合性熱硬化性樹脂組成物をソルダーレジストとして使用することにも関するものである。更に、また、本願発明は上記第1及び第2の型の光重合性熱硬化性樹脂組成物をプリント配線板上に塗布し、予備乾燥した後、フ

フォトマスクを通して選択的に活性エネルギー線により露光して光重合させ、未露光部分を現像液で現像してレジストパターンを形成し、その後加熱して熱硬化させることを特徴とするソルダーレジストパターンの形成方法にも関するものである。感光性熱硬化性樹脂組成物は、例えば回路形成されたプリント配線板に、スクリーン印刷、カーテンコーター、ロールコーター、スプレーコーターの方法により全面に塗布するか、あるいは前記組成物をドライフィルム化しプリント配線板に直接ラミネートするか、または前記の方法により液状で塗布し、ウェットの状態または乾燥した状態でその上にドライフィルムをラミネートするなど、いずれの方法でも塗膜が形成できる。その後、レーザー光の直接照射あるいは所定のパターンを形成したフォトマスクを通して選択的に高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、ケミカルランプ及びキセノンランプなどの活性光線により露光し、未露光部分を現像液で現像してレジストパターンを形成することができる。その後、加熱して前記エポキシ化合物を熱硬化させることによってソルダーレジストパターンが形成される。

【0014】

【発明の作用】感光性プレポリマー（ノボラック型エポキシ樹脂）と共に、熱硬化性成分としてのエポキシ樹脂を併用したソルダーレジスト用感光性熱硬化性樹脂組成物の場合、従来一般に、有機溶剤に可溶性のエポキシ樹脂が用いられている。このようなエポキシ樹脂を用いて感光性熱硬化性樹脂組成物を調製した場合、エポキシ樹脂が感光性プレポリマーとからみ合った状態（各樹脂の鎖長部分がからみ合った状態）で溶け込んでいるものと推定される。その結果、光官能基が骨格に沈み感光性が鈍く露光に時間を要する。さらに、塗膜が厚くなると塗膜内部の感光性が低下しアンダーカットが大きくなり解像性が劣る。また、これらのタイプの感光性を向上させるためには、光重合開始剤を増量したり、光硬化性のビニルモノマーを増量しなくてはならない。エポキシ樹脂の存在により、感光性プレポリマーの架橋密度はあがらず、しかも現像液に溶解するため、塗膜が侵され易く、感度が悪くなるという問題を生ずる。よって、水溶性フラックスなどではんだ付けを行うと塗膜上に白い膜状のものが発生し外観不良となる。特にK-183（アルファメタル社製）のフラックス耐性がノボラック型エポキシ樹脂変性タイプのものにはない。しかし、作業性を無視してビニルモノマーを多く使用すると耐性が生じるが、作業上でのタック性が強くなり接触露光ができないという問題を生じる。また、光開始剤や増感剤などを増量する方法があるが、ソルダーレジスト硬化膜の内部に未反応物が残り、硬化時にガスを発生させたり、メッキ浴を汚したり多くの問題を生じる。更に、アルカリ水溶液で現像するために、カルボキシル基やエステル基などの影響によりノボラック型エポキシ変性樹脂、特にクレ

ゾールノボラック型エポキシ樹脂をベースにソルダーレジストを組み立てた場合、ノボラック型エポキシ樹脂の耐水性からアルカリ水溶液で現像したときの水分の吸収により、電気特性が悪くなる。特に車載用で使用するプリント基板には加湿中での絶縁抵抗の測定があり、これを満足するものはない。硬化塗膜の吸水性がことなることで耐水性が悪い。これらの作用によりアルカリ現像型ソルダーレジストは加湿時の電気特性が悪い。

【0015】これに対して、本発明の組成物は、特に脂環式エポキシ基不飽和化合物に由来する脂環式エポキシ基とアクリル系樹脂に由来する酸基との付加反応及び脂環式エポキシ基不飽和樹脂に由来する脂環式エポキシ基と酸基含有不飽和化合物に由来する酸基との付加反応はエポキシ基の開環反応の反応性が高いため容易に反応して、樹脂中に活性エネルギー線硬化可能な不飽和基を導入することができる。また、組成物から形成される皮膜はアクリル系樹脂の酸基と脂環式エポキシ基との化学反応によつて生じた化学結合が比較的立体障害の大きな結合であるため加水分解促進物質（例えば水、海水等）に対して化学的に安定であることから耐水性等の耐久性に優れた顕著な効果が得られる。また、疎水性基を多く含むため活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が水分を吸収しない効果がみられる。両者の効果により本発明の組成物は、ノボラック型エポキシ変性樹脂に比較して非常に電気特性が優れる。感光性については、ノボラック型エポキシアクリレート酸付加物組成物に比較して感光性が倍以上速く多層プリント配線板の黒化処理基板での解像性に優れ、塗膜の硬化性が速いことにより最終硬化後の紫外線照射を必要としない。また、優れた硬化性により、はんだ耐熱性、特に水溶性フラックス耐性に優れている。また、防錆処理上での密着性を向上させるための硬化密着付与剤の組合わせにより密着性が向上する。即ち、本発明の感光性熱硬化性樹脂組成物は、特定の活性エネルギー線硬化性樹脂を使用し、また硬化密着性付与剤を組合わせたことを最大の特徴とするものであり、組成物を塗工し乾燥し露光、現像後、加熱によりエポキシ化合物とともに熱硬化させ、あるいは感光性プレポリマーと反応させ、目的とする諸特性に優れたプリント配線板用ソルダーレジストパターンを形成しうるものである。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の感光性熱硬化性樹脂組成物の各構成成分について説明する。本発明の不飽和一塩基酸共重合樹脂と脂環式エポキシ基含有不飽和化合物との反応により得られる不飽和樹脂（a-1）の製造に使用される不飽和一塩基酸共重合樹脂としては、酸基含有アクリル樹脂が好ましいものであるが、該酸基含有アクリル樹脂は、（メタ）アクリル酸、2-カルボキシエチル（メタ）アクリレート、2-カルボキシプロピル（メタ）アクリレート、（無水）マレイン酸などのエ

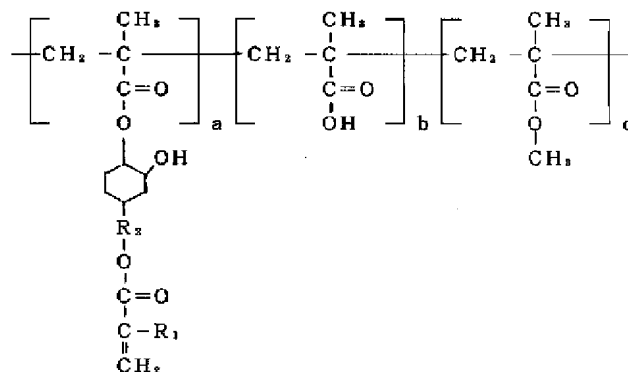
チレン性不飽和酸に(メタ)アクリル酸のエステル類〔例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなど〕、ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート〔例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル等の(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシアルキルを δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等で変性した化合物)、ビニル芳香族化合物〔例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-クロロスチレンなど〕、アミド系不飽和化合物〔例えば、(メタ)アクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミドなど〕、ポリオレフィン系化合物〔例えば、ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなど〕及びその他の単量体〔例えば、(メタ)アクリロニトリル、メチルイソプロピルケトン、酢酸ビニル、ベオバモノマー(シェル化学製品)、ビニルプロピオネート、ビニルピバレートなど〕から選ばれる1種もしくは2種以上の単量体とを共重合させた通常公知の共重合体を使用できる。

【0017】上記不飽和一塩基酸共重合樹脂は、該樹脂の酸基の一部と脂環式エポキシ基含有不飽和化合物のエポキシ基とを反応させて、樹脂に不飽和基を導入し、樹脂に光硬化性を付与する必要がある。従って、不飽和一塩基酸共重合樹脂の酸価を適当にコントロールする必要がある。酸価は15以上好ましくは30~260の範囲である。また、該樹脂と反応させる脂環式エポキシ基含有不飽和化合物は、一分子中に1個のラジカル重合性の不飽和基と脂環式エポキシ基を有する化合物、例えば脂環式エポキシ化合物の環に置換基としてアクロイルオキシ基乃至アクロイルオキシアルキル(アルキル基の炭素数は1~6)基を有する化合物、具体的には3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルエチル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルブチル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアミノアクリレートが挙げられる。不飽和一塩基酸共重合樹脂と脂環式エポキシ基含有不飽和化合物との反応は、例えば不飽和一塩基酸共重合樹脂の不活性有機溶媒溶液(例えばアルコール系、エステル系、芳香族炭化水素系、脂肪族炭化水素系溶媒等)と脂環式エポキシ基含有不飽和化合物とを約20~120℃、約1~5時間

反応させることにより行われる。得られる不飽和基を有する樹脂は、分子量1000当たり不飽和基数が0.2~4.0個、好ましくは0.7~3.5個の範囲である。不飽和基数が0.2個より少ないと皮膜の硬化性が不十分となり被塗物に対する密着性、耐水性等が劣り、他方不飽和基数が4.0個より多いと酸基含有樹脂との付加反応中に増粘、ゲル化する恐れがあるので好ましくない。また樹脂の数平均分子量は1,000~100,000、好ましくは3,000~20,000の範囲である。分子量が100,000より大きいと高粘度となり取扱が不便になり、また造膜性も悪くなり被塗物に対する密着性が劣る被膜となるので好ましくない。また樹脂の好ましい酸価は、40~250mg KOH/gであるが、弱アルカリを使用する場合はこの範囲ではなく10~250mg KOH/gの範囲で使用できる。酸価が10以下でも溶剤を使用すれば現像は可能であるが、酸価が250mg KOH/g以上になると被膜の耐水性が劣るので好ましくない。

【0018】本発明の脂環式エポキシ基含有共重合樹脂と酸基含有不飽和化合物との反応により得られる不飽和樹脂(a-2)を製造するための脂環式エポキシ基含有共重合樹脂成分は、一分子中に1個のラジカル重合性の不飽和基と脂環式エポキシ基を有する化合物〔前記した、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルエチル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルブチル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアミノアクリレート等〕と前記したアクリル乃至ビニル単量体の1種乃至2種以上とを共重合させた共重合体が挙げられる。脂環式エポキシ基含有共重合樹脂のエポキシ基と反応させて樹脂中に不飽和基を導入するための酸基含有不飽和化合物化合物としては、(メタ)アクリル酸、2-カルボキシエチル(メタ)アクリレート、2-カルボキシプロピル(メタ)アクリレート、(無水)マレイン酸などのエチレン性不飽和酸が挙げられる。脂環式エポキシ基含有共重合樹脂と酸基含有不飽和化合物との反応は、例えば脂環式エポキシ基含有共重合樹脂の不活性有機溶媒溶液と脂環式エポキシ基含有不飽和化合物とを約20~110℃、約1~7時間反応させることにより行われる。得られる不飽和基を有する樹脂の、分子量、不飽和基数、酸価等についての好ましい範囲は、前記不飽和樹脂(a-1)の場合と同様である。

【0019】次の一般式で表される樹脂は、本発明で 사용되는活性エネルギー線硬化性樹脂の好ましい1例である。



(式中、 R_1 は水素原子又はメチル基を示し、 R_2 は炭素原子数1～6の2価の脂肪族飽和炭化水素基を示す。a, b, cは0～10の整数、但しaは少なくとも1を表す。)

上記式において、 R_2 は直鎖又は分枝状のアルキレン基、例えばメチレン、エチレン、プロピレン、テトラメチレン、エチルエチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン等を挙げることができる。また上記a, b, cの比率は、a : b : c = 5 : 3 : 2の比率が最も好ましい。また、酸価と分子量の範囲については、60～90 mg KOH/g、分子量400～6000の範囲が最も安定で特性の優れた組成物が得られる。また、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂として、好ましいものは、特開平8-41150号公報に開示されている、モノマー成分として、(メタ)アクリル酸とラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとを含むビニル共重合体のカルボキシル基の一部に、アクロイルオキシアルキル基で置換された脂環式エポキシ化合物のエポキシ基を付加させて得られる不飽和樹脂である。このような不飽和樹脂としては、ダイセル化学(株)社製ACA-250がある。

【0020】本発明の活性エネルギー線硬化型不飽和樹脂組成物には、用途及び要求される塗膜性能に応じて適宜従来公知の感光性プレポリマー(b-1)、(b-2)または(b-3)を配合することができる。これら感光性プレポリマーは、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の樹脂固形分100重量部に対して50重量部以下、好ましくは5～30重量部の範囲で配合することができる。

【0021】感光性プレポリマー(b-1)は、ノボラック型エポキシ化合物と α ・ β 不飽和カルボン酸とのエステル化反応により生成するエポキシ基の全エステル化生成物と飽和又は不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られる40～160 mg KOH/gの酸価を有するプレポリマーである。また、感光性プレポリマー(b-2)は、ノボラック型エポキシ化合物と α ・ β 不飽和カルボン酸とのエステル化反応により生成するエポキシ基の部分エステル化生成物と飽和又は不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られる40～160 mg KOH/gの酸価

を有するプレポリマーである。

【0022】上記全エステル化乃至部分エステル化生成物に使用される、ノボラック型のエポキシ化合物は、東都化成(株)製YDCN-701、YDCN-704、YDPN-638、YDPN-602；ダウ・ケミカル社製DEN-431、DEN-439；チバ・ガイギー社製EPN-1138、EPN-1235、EPN-1299；大日本インキ化学工業(株)製N-730、N-770、N-865、N-665、N-673、N-695、VH-4150、VH-4240、VH-4440；日本化薬(株)製EOCN-120、EOCN-104、BRN-1020；旭化成工業(株)製ECN-265、ECN-293、ECN-285、ECN-299などがあげられる。またノボラック型エポキシ化合物の一部または全部を、例えば油化シェル(株)製エビコート828、エビコート1007、エビコート807；大日本インキ化学工業(株)製エビクロン840、エビクロン860、エビクロン3050、エビクロン830；ダウ・ケミカル社製DER-330、DER-337、DER-361；ダイセル化学工業(株)製セロキサイト2021、セロキサイト3000；三菱ガス化学(株)製TETRAD-X、TETRAD-C；日本曹達(株)製EPB-13、EPB-27；東都化成(株)製YD-116、YD-128、YD-013、YD-020、YDG-414、ST-3000、ST-110、YDF-190、YDF-2004、YDF-2007；チバ・ガイギー社製GY-260、GY-255、XB-2615；ダウ・ケミカル社製DER-332、DER-662、DER-542などのビスフェノールA型、ビスフェノールF型、水添ビスフェノールA型、臭素化ビスフェノールA型、アミノ基含有、脂環式、あるいはポリブタジエン変性などのグリジエーテル型のエポキシ化合物に置きかえることができるが、プリント配線板用ソルダーレジストとしてはクレゾールノボラック型エポキシ化合物を用いるのが特に好ましい。

【0023】次に前記不飽和モノカルボン酸としてはアクリル酸、メタクリル酸、 β -スチリルアクリル酸、 β -フルフリルアクリル酸、クロトン酸、 α -シアノ桂皮

酸、桂皮酸など、および飽和または不飽和二塩基酸無水物と1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート類との半エステル類、あるいは飽和または不飽和二塩基酸と不飽和モノグリシジル化合物との半エステル類、例えばフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、クロレンド酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸およびメチルテトラヒドロフタル酸などの飽和または不飽和二塩基酸無水物とヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、グリセリンアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートおよびトリグリシジルイソシアヌレートジアクリレートあるいは上記アクリレートに対応するメタクリレート類あるいは前記飽和または不飽和二塩基酸とグリシジル(メタ)アクリレートを常法による等モル比で反応させて得られる半エステルなどを単独または混合して用いられるが、特にアクリル酸が好ましい。

【0024】また前記飽和または不飽和多塩基酸無水物としては、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、クロレンド酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸およびベンゾフェノンテトラカルボン酸などの無水物が用いられ、特に無水テトラヒドロフタル酸または無水ヘキサヒドロフタル酸が好ましい。

【0025】感光性プレポリマー(b-3)は、ジイソシアネート類と1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート類との反応生成物を上記全エステル化生成物の二級水酸基と反応させて得られる反応生成物と飽和又は不飽和多塩基酸無水物とを反応せしめて得られる40~160mg KOH/gの酸価を有するプレポリマーである。

【0026】上記ジイソシアネート類としては、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリイジンジイソシアネートおよびリジンジイソシアネートなどが用いられ、特にトリレンジイソシアネートまたはイソホロンジイソシアネートが好ましい。

【0027】次に前記1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート類としては、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、グリセリンジアクリレート、トリメチロ

ールプロパンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートおよびトリス(ヒドロキシエチル)イソシアネートのジアクリレートあるいは上記アクリレートに対応するメタクリレートなどが用いられ、特にヒドロキシエチルアクリレートまたはペンタエリスリトールトリアクリレートが好ましい。

【0028】感光性プレポリマー(b-3)の製造に使用される、全エステル化合物及び飽和又は不飽和多塩基酸無水物は、感光性プレポリマー(b-1)の製造に使用されるものと同様のものである。

【0029】本発明で使用される希釈剤(B)としては、光重合性ビニル系モノマーおよび/または有機溶剤が挙げられる。光重合性ビニル系モノマーの代表的なものとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレートなどのヒドロキシアシルアクリレート類；エチレングリコール、メトキシテトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコールのモノまたはジアクリレート類；N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどのアクリルアミド類；N,N-ジメチルアミノエチルアクリレートなどのアミノアルキルアクリレート類；ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリス-ヒドロキシエチルイソシアヌレートなどの多価アルコールまたはこれ等のエチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイド付加物の多価アクリレート類；フェノキシアクリレート、ビスフェノールAジアクリレートおよび、これ等のフェノール類のエチレンオキサイドあるいはプロピレンオキサイド付加物などのアクリレート類；グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレートなどのグリシジルエーテルのアクリレート類；およびメラミンアクリレート、および/または上記アクリレート類に対応するメタクリレート類などがある。

【0030】一方、有機溶剤としては、エチルメチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチルおよび上記グリコールエーテル類のエステル化合物などのエステル類；エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類；オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素類；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサなどの石油系溶剤などがあり、塗布しやすい状態に希釈す

る目的で使用される。

【0031】上記のような希釈剤(B)は、単独または2種以上の混合物として用いられ、使用量の好適な範囲は、前記活性エネルギー線硬化性樹脂(A)100重量部に対して20~300重量部、好ましくは30~150重量部である。

【0032】上記希釈剤の使用目的は、光重合性ビニル系モノマーの場合は、活性エネルギー線硬化性樹脂を希釈せしめ、塗布しやすい状態にすると共に、光重合性を増強するものであり、有機溶剤の場合は、感光性プレポリマーを溶解し希釈せしめ、それによって液状として塗布し、次いで、乾燥させることにより造膜せしめたるためである。従って、用いる希釈剤に応じて、フォトマスクを塗膜に接触させる接触方式あるいは非接触方式のいずれかの露光方式が用いられる。

【0033】本発明で使用される光重合開始剤(C)の代表的なものとしては、ベンゾイン、ベンジル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインn-プロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインn-ブチルエーテルなどのベンゾイン類；ベンゾインアルキルエーテル類；ベンゾフェノン、p-メチルベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、メチルベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-〔4-(メチルチオ)フェニル〕-2-モルフォリノ-1-プロパノン、N,N-ジメチルアミノアセトフェノンなどのアセトフェノン類；2,4-ジメチルチオサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン類；アントラキノン、クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-アミノアントラキノンなどのアントラキノン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類；エチル4-ジメチルアミノベンゾエート、2-(ジメチルアミノ)エチルベンゾエート、p-ジメチル安息香酸エチルエステルなどの安息香酸エステル類；フェニルジスルフィド、2-ニトロフルオレン、ブチロイン、アニソインエチルエーテル、アゾビスイソブチロニトリル、テトラメチルチウラムジスルフィド等が挙げられる。これらの光重合開始剤は1種もしくは2種以上を組合せて用いることができる。

【0034】これら光重合開始剤(B)の使用量の好適な範囲は、前記活性エネルギー線硬化性樹脂に対して約

0.1~10重量%の範囲である。

【0035】さらに上記した光重合開始剤による光重合反応を促進させる目的で、光促進剤を併用することができ、かかる光促進剤の代表的なものとしては、例えば、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、2-ジメチルアミノエタノール等の第三級アミン類、トリフェニルホスフィンで代表されるアルキルホスフィン類、β-チオグリコールで代表されるチオール類の様な公知の光増感剤を挙げることができる。

【0036】次に硬化密着付与剤(D)としては、S-トリアジン化合物、例えばメラミン、エチルジアミノ-S-トリアジン、2,4-ジアミノ-S-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-トリル-S-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-キシリル-S-トリアジンおよびそれらの類似品がある。グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、3,9-ビス〔2-(3,5-ジアミノ-2,4,6-トリアザフェニル)エチル〕2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5,5〕ウンデカンなどのグアナミン類が挙げられる。このS-トリアジン化合物などはエポキシ樹脂の潜在性硬化剤となるばかりでなく、レジスト基板の接着力を向上させるとともに、電食や銅の変色を防止する効果もある。

【0037】イミダゾール誘導体としては、四国化成工業(株)製2HZ・2E4HZ、C11Z、C17Z、2PZ、1B2HZ、2HZ-CN、2E4HZ-CN、C11Z-CN、2PZ-CN、2P11Z-CN、2HZ-CNS、2E4HZ-CNS、2PZ-CNS、2HZ-AZINE、2E4HZ-AZINE、C11Z-AZINE、2MA-OK、2P4MHZ、2PHZ、2P4BHZなどは硬化密着を促進する。

【0038】さらに、ジアミノジフェニルメタン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルフォン、シクロヘキシルアミン、m-キシリレンジアミン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチルジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、N-アミノエチルピペラジン、イソホロレンジアミン、ジシアンジアミド、尿素、尿素誘導体、多塩基ヒドラジドなどのポリアミン類、これ等の有機酸塩および/またはエポキシアダクト；三フッ化ホウ素のアミン錯体；トリメチルアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチルオクチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、N-ベンジルジメチルアミン、ピリジン、N-メチルピリジン、N-メチルモルホリン、ヘキサメトキシメチルメラミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノフェニル)、N-シクロヘキシルジメチルアミン、テトラメチルグアニジン、m-アミノフェノールなどの三級アミン類；トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス-2-シアノエチルホスフィンなどの有機ホスフィン類；トリ-n-ブチル(2,5-ジヒドロキシフェニル)ホスホニウムブロマイド、ヘキサデシルトリブチ

ルホスホニウムクロライドなどのホスホニウム塩類；ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、フェニルトリブチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイドなどの4級アンモニウム塩；ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボロエート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、2, 4, 6-トリフェニルチオピリリウムヘキサフルオロホスフェート、チバ・ガイギー社製イルガキュア261などの光カチオン重合触媒；スチレン-マレイン酸樹脂、シランカップリング剤などが挙げられる。

【0039】以上のような硬化密着付与剤(D)の使用量は通常の量的割合で充分である。例えば、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂に対して、ジシアンジアミドとメルカプトトリアゾールとシランカップリング剤を使用する場合は、銅との密着性が優れているため酸化防止のために使用する防錆剤との密着性がよくなる。それらの比は、活性エネルギー線硬化性樹脂100重量部に対し硬化密着剤を1:1:0.5の比で混合したものを0.5~5重量%で混合する。

【0040】次にエポキシ基を有する化合物(E)としては、固形、液状にかかわらず公知のエポキシ化合物を用いることができるが、該エポキシ化合物は要求される特性に従って使用される。例えば、耐メッキ性を向上させる場合には、液状のエポキシ樹脂が使用される。また、耐水性が要求される場合には、ベンゼン環やシクロ環にメチル基を多く含むエポキシ樹脂が使用される。好ましいエポキシ樹脂としては、日本化薬(株)製BPS-200、エー・シー・アル社製EPX-30、大日本インキ化学工業(株)製エピクロンEXA-1514などのビスフェノールS型エポキシ樹脂；日本油脂(株)製ブレンマーDGTなどのジグリシジルフタレート樹脂；日産化学(株)製TEPIC、チバ・ガイギー社製アラルダイトPT810などのヘテロサイクリックエポキシ樹脂；油化シェル(株)製YX-4000などのビキシレノール型エポキシ樹脂；油化シェル(株)製YL-6056などのビフェノール型エポキシ樹脂；東都化成(株)製ZX-1063などのテトラグリシジルキシレノイルエタン樹脂；日本化薬(株)製EPPN-201、EOCN-103、EOCN-1020、EOCN-1025、BRRN、旭化成工業(株)製ECN-278、ECN-292、ECN-299、チバ・ガイギー社製ECN-1273、ECN-1299、東都化成(株)製YDCN-220L、YDCN-220HH、YDCN-702、YDCN-704、YDPN-601、YDPN-602、大日本インキ化学工業(株)製エピクロン-673、N-680、N-695、N-770、N-775などのノボラック型エポキシ樹脂；旭化成工業(株)製EPX-8001、EPX-8002、EPPX-8060、EPPX-8061、大日本インキ化学工業(株)製エピクロンN-880などのビ

スフェノールAのノボラック型エポキシ樹脂；旭電化工業(株)製EPX-49-69、EPX-49-30などのキレート型エポキシ樹脂；東都化成(株)製YDG-414などのグリオキザール型エポキシ樹脂；東都化成(株)製YH-1402、ST-110、油化シェル(株)製YL-931、YL-933などのアミノ基含有エポキシ樹脂；大日本インキ化学工業(株)製エピクロンTSR-601、旭電化工業(株)製EPX-84-2、EPX-4061などのゴム変性エポキシ樹脂；山陽国策パルプ(株)製DCE-400などのジシクロペンタジエンフェノリック型エポキシ樹脂；旭電化工業(株)製X-1359などのシリコン変性エポキシ樹脂；ダイセル化学工業(株)製ブラクG-402、G-710などのε-カプロラクトン変性エポキシ樹脂などである。さらに、これらのエポキシ化合物の(メタ)アクリル酸による部分エステル化物も共用することもできる。

【0041】活性エネルギー線硬化性樹脂(A)に対するエポキシ基を有する化合物(E)の配合比率は、重量比で、75以上:25以下、好ましくは80以上:20以下である。(E)が25を越えると、アルカリ現像タイプの場合は、現像液での未露光部分の溶解性が低下し、現像残りが発生し易くなり、また、溶剤現像タイプの場合は、現像液に侵され、塗膜の脱落やフクレが発生しやすくなり、実用上使用することが難しくなる。

【0042】活性エネルギー線硬化性樹脂(A)のカルボキシ基とエポキシ化合物(E)のエポキシ基とは開環重合により反応するが、微粒のエポキシ樹脂を使用する場合は硬化剤を併用する必要がある。また硬化密着付与剤(D)を組み合わせ前記の配合比で混合すると十分な架橋が行われ、耐水性、耐熱性、特に耐水溶性フラックス性、耐無電解金メッキ性が向上する。それゆえ、ノボラック型エポキシ樹脂変性ソルダーレジストにはない特性を維持し、優れたソルダーレジストとして十分に機能する。

【0043】本発明の感光性熱硬化性樹脂組成物には、密着性、硬度などの特性を上げる目的で必要に応じて硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化ケイ素粉、微粒状酸化ケイ素、無定形シリカ、タルク、クレイ、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、雲母粉などの公知の無機充填剤が使用でき、その配合比率は感光性熱硬化性樹脂組成物の0~60重量%であり、好ましくは5~40重量%である。

【0044】さらに必要に応じてフタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラックなどの公知の着色剤、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、tert-ブチルカテコール、ヒロガロール、フェノチアジンなどの公知の熱重合禁止剤、アスベ

スト、オルベン、ベントン、モンモリロナイトなどの公知の増粘剤、シリコン系、フッ素系、高分子系などの消泡剤、および／またはレベリング剤、酸化防止剤のような公知の添加剤類を用いることができる。

【0045】また、アリル化合物であるジアリルフタレートプレポリマーまたはジアリルイソフタレートプレポリマーを有機フィラーとして添加することができ、これらの添加により耐薬品性の向上が可能である。添加量は、活性エネルギー線硬化性樹脂100重量部に対して30重量部まで、好ましくは20重量部まで使用できる。該プレポリマーとしては、大阪曹達（株）製ダイソー・ダップ、ダイソー・イソダップなどがあり、平均分子量2000～30000のものが用いられる。特に平均分子量が5000～20000のジアリルイソフタレートプレポリマーが好ましい。

【0046】また、硬化塗膜の耐衝撃性を増進する目的で、アクリル酸エステル類などのエチレン性不飽和化合物の共重合体類や、多価アルコール類と飽和あるいは不飽和多塩基酸化合物から合成されるポリエステル樹脂類などの公知のバインダー樹脂、および多価アルコール類と飽和あるいは不飽和多塩基酸化合物とグリシジル（メタ）アクリレートから合成されるポリエステル（メタ）アクリレート類や、多価アルコール類とジイソシアネート類と水酸基含有（メタ）アクリレート類から合成されるウレタン（メタ）アクリレート類などの公知の感光性オリゴマーもソルダーマスクとしての諸特性に影響を及ぼさない範囲で用いることができる。但し、上記成分のうちアクリル酸エステル類などのエチレン性不飽和化合物の共重合体類やポリエステル樹脂類などのバインダー材料に関しては、感光基を含有しない共重合体類や公知のバインダー樹脂の使用量が多いと現像性や感度が悪くなる等の問題を生じるため、使用量は活性エネルギー線硬化性樹脂に対して10重量%以下（組成物全体の約5重量%以下）が望ましい。

【0047】本発明の感光性熱硬化性樹脂組成物をフォトマスクを通し露光した後のソルダーレジストパターンを形成する為の現像液としては、活性エネルギー線硬化性樹脂の選択により異なるが、有機溶剤としては、シクロヘキサノン、キシレン、テトラメチルベンゼン、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、セロソルブアセテート、プロパノール、プロピレングリコール、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、変性トリクロロエタン（旭化成工業製エターナIR、東亜合成化学工業製スクワンEX-R、関東電化工業製カンデントリエタンSR-A、旭硝子製レジソルブV-5）などの有機溶剤、および／または水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、アミン類などのアルカリ水溶液、および／または界面活性剤水溶液等が使用できる。

【0048】本発明の光硬化性熱硬化性樹脂組成物は、基板に所望の厚さで塗布した後、60～80℃で15～60分加熱して有機溶剤を揮散させた後、像部分が透明な所望のパターンを接触状態にして基板の塗膜上に置き、紫外線を照射して所望のパターンを選択的に露光する。これにより塗膜の露光領域の組成物は交差結合を生じて不溶性になる。次に、非露光領域を希アルカリ水溶液で除去することにより塗膜が現像される。ここで用いられる希アルカリ水溶液としては0.5～5重量%の炭酸ナトリウム水溶液が一般的である。勿論他のアルカリも使用可能である。このようにして得られたパターンは後に耐熱性を向上させるために紫外線または100～200℃の熱または遠赤外線を加えて二次硬化させるのが望ましい。

【0049】（実施例）以下に製造例、実施例および比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、「部」および「%」とあるのは、特に断りのない限り全て重量基準である。

【0050】製造例1（不飽和樹脂）

メチルメタクリレート20重量部、スチレン20重量部、メチルアクリレート25重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート15重量部、アクリル酸20重量部およびアゾビスイソブチロニトリル5重量部からなる混合液を窒素ガス雰囲気下において105℃に保持した反応容器中のブチルセロソルブ60重量部に3時間かけて滴下した。滴下後、1時間熟成させ、アゾビスジメチルバレロニトリル1重量部及びブチルセロソルブ7重量部からなる混合液を1時間要して滴下し、さらに5時間熟成させて高酸価アクリル樹脂（酸価150）溶液を得た。次にこの溶液に3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアミノアクリレート25重量部およびハイドロキノン0.06重量部を加えて空気を吹き込みながら80℃で5時間反応させて不飽和樹脂（酸価60、不飽和基数1.1個/分子量1000、数平均分子量10,000）の溶液を得た。

【0051】製造例2（不飽和樹脂）

スチレン30重量部、ブチルアクリレート35重量部、アクリル酸35重量部およびアゾビスイソブチロニトリル3重量部からなる混合液を窒素ガス雰囲気下において110℃に保持した反応容器中のジエチレングリコールジメチルエーテル60重量部に3時間かけて滴下した。滴下後、1時間熟成させ、アゾビスジメチルバレロニトリル1重量部とジエチレングリコールジメチルエーテル20重量部からなる混合液を1時間要して滴下し、さらに5時間熟成させて高酸価アクリル樹脂（酸価260）溶液を得た。次にこの溶液に3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタアクリレート65重量部およびハイドロキノンモノメチルエーテル0.14重量部を加えて空気を吹き込みながら80℃で5時間反応させて不飽和樹脂

脂（酸価40，不飽和基数1．4個／分子量1000，数平均分子量13，000）の溶液を得た。

【0052】製造例3（不飽和樹脂）

スチレン30重量部、ブチルアクリレート35重量部、アクリル酸35重量部およびアゾビスイソブチロニトリル3重量部からなる混合液を窒素ガス雰囲気下において110℃に保持した反応容器中のn-ブタノール50重量部とジエチレングリコールジメチルエーテル40重量部に3時間かけて滴下した。滴下後、1時間熟成させ、アゾビスジメチルバレロニトリル1重量部とジエチレングリコールジメチルエーテル40重量部からなる混合液を1時間要して滴下し、さらに5時間熟成させて高酸価アクリル樹脂（酸価260）溶液を得た。次にこの溶液に3，4-エポキシシクロヘキシルメチルメタアクリレート75重量部およびハイドロキノンモノメチルエーテル0．14重量部を加えて空気を吹き込みながら80℃で5時間反応させて不飽和樹脂（酸価20，不飽和基数1．98個／分子量1000，数平均分子量15，000）の溶液を得た。

【0053】製造例4（不飽和樹脂）

ブチルメタアクリレート40重量部、ブチルアクリレート35重量部、アクリル酸25重量部およびアゾビスイソブチロニトリル1重量部からなる混合液を窒素ガス雰囲気下において110℃に保持した反応容器中のジエチレングリコールジメチルエーテル90重量部に3時間かけて滴下した。滴下後、1時間熟成させ、アゾビスジメチルバレロニトリル1重量部とジエチレングリコールジメチルエーテル10重量部からなる混合液を1時間要して滴下し、さらに5時間熟成させて高酸価アクリル樹脂（酸価184）溶液を得た。次にこの溶液に3，4-エポキシシクロヘキシルメチルメタアクリレート60重量部およびハイドロキノン0．12重量部を加えて空気を吹き込みながら80℃で5時間反応させて不飽和樹脂（酸価0，不飽和基数2．07個／分子量1000，数平均分子量30，000）の溶液を得た。

【0054】製造例5（不飽和樹脂）

スチレン25重量部、ブチルアクリレート23重量部、3，4-エポキシシクロヘキシルメチルメタアクリレート52重量部およびト-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキノエート3重量部からなる混合液を窒素ガス雰囲気下において110℃に保持した反応容器中ブチルセルソルブ90重量部に3時間かけて滴下した。滴下後、1時間熟成させ、ト-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキノエート1重量部、ブチルセルソルブ10重量部からなる混合液を1時間要して滴下し、さらに7時間熟成させて脂環式エポキシ基含有アクリル樹脂溶液を得た。次にこの溶液にアクリル酸16重量部とハイドロキノン0．12重量部を加えて空気を吹き込みながら80℃で7時間反応させて不飽和樹脂（酸価0，不飽和基数1．8個／

分子量1000，数平均分子量12，000）の溶液を得た。

【0055】製造例6（感光性プレポリマー）

エポキシ当量が215のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（東都化成（株）製YDCN-702）1090部を攪拌機および冷却器の付いた3つ口フラスコに入れ、90～100℃で加熱溶解し、攪拌する。次にアクリル酸390部とハイドロキノン1．0部とベンジルジメチルアミン2．0部を加えた。次に混合物を110～115℃に昇温し、12時間攪拌、反応させ、反応装置から取出し室温まで冷却した所、酸価が3．0mg KOH/gのノボラック型エポキシ化合物のアクリル酸による全エステル化物が得られた。この生成物450部にエチルカルビトールアセテート125部と125部のイップゾル#150を反応装置に入れ、70～80℃に加温し溶解する。次に溶解物1水酸基当量にテトラヒドロフタル酸無水物0．5モルを反応させた。酸価58mg KOH/gのノボラック型エポキシ化合物のアクリル酸による全エステル化物の酸無水物付加物の有機溶剤溶液が得られた。

【0056】製造例7（感光性プレポリマー）

製造例6と同様にして反応を行った。ただしアクリル酸の添加量を250部にした。酸価が0．5mg KOH/gのノボラック型エポキシ化合物のアクリル酸による部分エステル化物が得られた。この生成物450部にエチルカルビトールアセテート125部と125部のイップゾル#150を反応装置に入れ、70～80℃に加温し溶解する。次に溶解物1水酸基当量にテトラヒドロフタル酸無水物0．5モルを反応させる。酸価58mg KOH/gのノボラック型エポキシ樹脂のアクリル酸による部分エステル化物の酸無水物付加物の有機溶剤溶液が得られた。

【0057】製造例8（感光性プレポリマー）

87部のトリレンジイソシアネートと50部のカルビトールアセテートと50部のイップゾル#150を製造例6と同様の反応装置に入れ、25℃に加温攪拌する。次に65部の2-ヒドロキシエチルアクリレートと50部のセロソルブアセテートと50部のイップゾル#150と0．05部のフェノチアンジンと0．2部のジブチルチンジラウレートの混合物を35℃を越えない様に調節しながら2時間かけて滴下する。次に50℃に昇温し4時間かくはん反応させ、末端アクリル基の半ウレタン化合物を得た。次に上記製造例7で得られた部分エステル化合物250部を混合し80℃に昇温し6時間かくはん、反応後、室温まで冷却し、反応装置から取出し、ノボラック型エポキシ化合物のアクリル酸による部分エステル化合物のウレタンアクリレート付加物の有機溶剤溶液を得た。

【0058】実施例1

製造例1（不飽和樹脂）で得られた樹脂

35．0部

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	15.0部
トリメチロールプロパンアクリレート	4.0部
イルガーキュアー369 (チバーガイギー社製)	3.0部
イソプロピルチオキサントン	1.0部
硫酸バリウム	19.0部
微粒タルク	3.0部
エロジール#200 (日本アエロジール社製)	1.0部
フタロシアニン・グリーン	0.5部
フローレンAC-300 (共栄社油脂製)	1.0部
ジシアンジアミド	1.0部
メルカプトリアゾール	1.0部
シランカップリング剤	0.5部
YX-4000 (油化シェル社製)	15.0部
合計	100.0部

上記成分を予備混合後、3本ロールミルで2回混練し、感光性熱硬化性樹脂組成物を調製した。次にエリクセン社製グラインドメータで粒度を測定したところ15 μ m以下であった。この感光性熱硬化性樹脂組成物をスクリーン印刷法により銅スルーホール・プリント配線板の全面に塗布した。熱風循環炉に入れ、80℃で20分間乾燥後、フォトマスクを通し365nmの波長の紫外線の

照射光量をオーク製作所(株)製積算光量計を用い150mJ/cm²照射し光硬化後、1重量%炭酸ナトリウムの現像液で2kg/cm²のスプレー圧で60秒間現像した後、熱風循環式硬化炉の温度を150℃にし60分間熱硬化させソルダーレジストパターンを形成した。

【0059】実施例2

製造例1 (不飽和樹脂) で得られた樹脂	30.0部
製造例6 (感光性プレポリマー) で得られた樹脂	10.0部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	13.0部
トリメチロールプロパンアクリレート	4.0部
イルガーキュアー369 (チバーガイギー社製)	3.0部
イソプロピルチオキサントン	1.0部
硫酸バリウム	16.0部
微粒タルク	3.0部
エロジール#200 (日本アエロジール社製)	1.0部
フタロシアニン・グリーン	0.5部
フローレンAC-300 (共栄社油脂製)	1.0部
ジシアンジアミド	1.0部
メルカプトリアゾール	1.0部
シランカップリング剤	0.5部
YX-4000 (油化シェル社製)	15.0部
合計	100.0部

上記成分を予備混合後、3本ロールミルで2回混練し、感光性熱硬化性樹脂組成物を調製し、粒度を測定したところ15 μ m以下であった。この感光性熱硬化性樹脂組成物をスクリーン印刷により銅スルーホールプリント配

線板の全面に塗布し、熱風循環炉に入れ、80℃で20分間乾燥を行った以外は実施例1と同様の方法によりソルダーレジストパターンを形成した。

【0060】実施例3

製造例1 (不飽和樹脂) で得られた樹脂	30.0部
製造例7 (感光性プレポリマー) で得られた樹脂	10.0部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	13.0部
トリメチロールプロパンアクリレート	4.0部
イルガーキュアー369 (チバーガイギー社製)	3.0部
イソプロピルチオキサントン	1.0部
硫酸バリウム	16.0部
微粒タルク	3.0部
エロジール#200 (日本アエロジール社製)	1.0部

フタロシアニン・グリーン	0.5部
フローレンAC-300 (共栄社油脂製)	1.0部
ジシアンジアミド	1.0部
メルカプトリアゾール	1.0部
シランカップリング剤	0.5部
YX-4000 (油化シェル社製)	15.0部
合計	100.0部

上記成分を予備混合後、3本ロールミルで2回混練し、感光性熱硬化性樹脂組成物を調製し、粒度を測定したところ15 μ m以下であった。この感光性熱硬化性樹脂組成物をスクリーン印刷により銅スルーホールプリント配

線板の全面に塗布し、熱風循環炉に入れ、80℃で20分間乾燥を行った以外は実施例1と同様の方法によりソルダーレジストパターンを形成した。

【0061】実施例4

製造例1 (不飽和樹脂) で得られた樹脂	30.0部
製造例8 (感光性プレポリマー) で得られた樹脂	10.0部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	13.0部
トリメチロールプロパンアクリレート	4.0部
イルガーキュアー369 (チバーガイギー社製)	3.0部
イソプロピルチオキサントン	1.0部
硫酸バリウム	16.0部
微粒タルク	3.0部
エロジール#200 (日本アエロジール社製)	1.0部
フタロシアニン・グリーン	0.5部
フローレンAC-300 (共栄社油脂製)	1.0部
ジシアンジアミド	1.0部
メルカプトリアゾール	1.0部
シランカップリング剤	0.5部
YX-4000 (油化シェル社製)	15.0部
合計	100.0部

上記成分を予備混合後、3本ロールミルで2回混練し、感光性熱硬化性樹脂組成物を調製し、粒度を測定したところ15 μ m以下であった。この感光性熱硬化性樹脂組成物をスクリーン印刷により銅スルーホールプリント配

線板の全面に塗布し、熱風循環炉に入れ、80℃で20分間乾燥を行った以外は実施例1と同様の方法によりソルダーレジストパターンを形成した。

【0062】実施例5

製造例2 (不飽和樹脂) で得られた樹脂	35.0部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	15.0部
トリメチロールプロパンアクリレート	4.0部
イルガーキュアー369 (チバーガイギー社製)	3.0部
イソプロピルチオキサントン	1.0部
硫酸バリウム	19.0部
微粒タルク	3.0部
エロジール#200 (日本アエロジール社製)	1.0部
フタロシアニン・グリーン	0.5部
フローレンAC-300 (共栄社油脂製)	1.0部
ジシアンジアミド	1.0部
メルカプトリアゾール	1.0部
シランカップリング剤	0.5部
YX-4000 (油化シェル社製)	15.0部
合計	100.0部

上記成分を予備混合後、3本ロールミルで2回混練し、感光性熱硬化性樹脂組成物を調製した。次にエリクセン社製グラインドメータで粒度を測定したところ15 μ m以下であった。この感光性熱硬化性樹脂組成物をスクリ

ン印刷により銅スルーホールプリント配線板の全面に塗布し、熱風循環炉に入れ、80℃で20分間乾燥を行った。現像液は1重量% KOHで現像を行った以外は実施例1と同様の方法によりソルダーレジストパターンを

形成した。

【0063】実施例6

製造例3（不飽和樹脂）で得られた樹脂	35.0部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	15.0部
トリメチロールプロパンアクリレート	4.0部
イルガーキュアー369（チバーガイギー社製）	3.0部
イソプロピルチオキサントン	1.0部
硫酸バリウム	19.0部
微粒タルク	3.0部
エロジール#200（日本アエロジール社製）	1.0部
フタロシアニン・グリーン	0.5部
フローレンAC-300（共栄社油脂製）	1.0部
ジシアンジアミド	1.0部
メルカプトリアゾール	1.0部
シランカップリング剤	0.5部
YX-4000（油化シェル社製）	15.0部
合計	100.0部

上記成分を予備混合後、3本ロールミルで2回混練し、感光性熱硬化性樹脂組成物を調製した。次にエリクセン社製グラインドメータで粒度を測定したところ15 μ m以下であった。この感光性熱硬化性樹脂組成物をスクリーン印刷により銅スルーホールプリント配線板の全面に

塗布し、熱風循環炉に入れ、80℃で20分間乾燥を行った。現像液は1重量%KOHで現像を行った以外は実施例1と同様の方法によりソルダーレジストパターンを形成した。

【0064】実施例7

製造例4（不飽和樹脂）で得られた樹脂	43.0部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	13.0部
M-5700（東亜合成社製）	6.0部
イルガーキュアー369（チバーガイギー社製）	3.0部
4,4ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン	1.0部
硫酸バリウム	18.0部
微粒タルク	6.0部
エロジール#200（日本アエロジール社製）	1.0部
フタロシアニン・グリーン	0.5部
フローレンAC-300（共栄社油脂製）	1.0部
ジシアンジアミド	1.0部
メルカプトリアゾール	1.0部
シランカップリング剤	0.5部
YX-4000（油化シェル社製）	5.0部
合計	100.0部

上記成分を予備混合後、3本ロールミルで2回混練し、感光性熱硬化性樹脂組成物を調製した。次にエリクセン社製グラインドメータで粒度を測定したところ15 μ m以下であった。この感光性熱硬化性樹脂組成物をスクリーン印刷により銅スルーホールプリント配線板の全面に

塗布し、熱風循環炉に入れ、80℃で20分間乾燥を行った。現像液はシクロヘキサノンで現像を行った以外は実施例1と同様の方法によりソルダーレジストパターンを形成した。

【0065】実施例8

製造例5（不飽和樹脂）で得られた樹脂	43.0部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	13.0部
M-5700（東亜合成社製）	6.0部
イルガーキュアー369（チバーガイギー社製）	3.0部
4,4ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン	1.0部
硫酸バリウム	18.0部
微粒タルク	6.0部
エロジール#200（日本アエロジール社製）	1.0部
フタロシアニン・グリーン	0.5部

フローレンAC-300 (共栄社油脂製)	1.0部
ジシアンジアミド	1.0部
メルカプトリアゾール	1.0部
シランカップリング剤	0.5部
YX-4000 (油化シェル社製)	5.0部
合計	100.0部

上記成分を予備混合後、3本ロールミルで2回混練し、感光性熱硬化性樹脂組成物を調製した。次にエリクセン社製グラインドメータで粒度を測定したところ15 μ m以下であった。この感光性熱硬化性樹脂組成物をスクリーン印刷により銅スルーホールプリント配線板の全面に

塗布し、熱風循環炉に入れ、80℃で20分間乾燥を行った。現像液はシクロヘキサノンで現像を行った以外は実施例1と同様の方法によりソルダーレジストパターンを形成した。

【0066】実施例9

製造例1 (不飽和樹脂) で得られた樹脂	35.0部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	15.0部
トリメチロールプロパンアクリレート	4.0部
イルガーキュアー907 (チバーガイギー社製)	3.0部
イソプロピルチオキサントン	1.0部
硫酸バリウム	19.0部
微粒タルク	3.0部
エロジール#200 (日本アエロジール社製)	1.0部
フタロシアニン・グリーン	0.5部
フローレンAC-300 (共栄社油脂製)	1.0部
ジシアンジアミド	1.0部
メルカプトリアゾール	1.0部
シランカップリング剤	0.5部
YX-4000 (油化シェル社製)	15.0部
合計	100.0部

上記成分を予備混合後、3本ロールミルで2回混練し、感光性熱硬化性樹脂組成物を調製した。次にエリクセン社製グラインドメータで粒度を測定したところ15 μ m以下であった。この感光性熱硬化性樹脂組成物をスクリーン印刷により銅スルーホールプリント配線板の全面に

塗布し、熱風循環炉に入れ、80℃で20分間乾燥を行った以外は実施例1と同様の方法によりソルダーレジストパターンを形成した。

【0067】実施例10

活性エネルギー線硬化製樹脂 [ACA-250 (ダイセル化学社製)]	35.0部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	15.0部
トリメチロールプロパンアクリレート	4.0部
イルガーキュアー369 (チバーガイギー社製)	3.0部
イソプロピルチオキサントン	1.0部
硫酸バリウム	19.0部
微粒タルク	3.0部
エロジール#200 (日本アエロジール社製)	1.0部
フタロシアニン・グリーン	0.5部
フローレンAC-300 (共栄社油脂製)	1.0部
ジシアンジアミド	1.0部
メルカプトリアゾール	1.0部
シランカップリング剤	0.5部
YX-4000 (油化シェル社製)	15.0部
合計	100.0部

上記成分を予備混合後、3本ロールミルで2回混練し、感光性熱硬化性樹脂組成物を調製した。次にエリクセン社製グラインドメータで粒度を測定したところ15 μ m以下であった。この感光性熱硬化性樹脂組成物をスクリ

ーン印刷により銅スルーホールプリント配線板の全面に塗布し、熱風循環炉に入れ、80℃で20分間乾燥を行った以外は実施例1と同様の方法によりソルダーレジストパターンを形成した。

【0068】実施例11

活性エネルギー線硬化製樹脂〔ACA-250（ダイセル化学社製）〕	30.0部
製造例6（感光性プレポリマー）で得られた樹脂	10.0部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	13.0部
トリメチロールプロパンアクリレート	4.0部
イルガーキュアー369（チバーガイギー社製）	3.0部
イソプロピルチオキサントン	1.0部
硫酸バリウム	16.0部
微粒タルク	3.0部
エロジール#200（日本アエロジール社製）	1.0部
フタロシアニン・グリーン	0.5部
フローレンAC-300（共栄社油脂製）	1.0部
ジシアンジアミド	1.0部
メルカプトリアゾール	1.0部
シランカップリング剤	0.5部
YX-4000（油化シェル社製）	15.0部
合計	100.0部

上記成分を予備混合後、3本ロールミルで2回混練し、感光性熱硬化性樹脂組成物を調製し、粒度を測定したところ15 μ m以下であった。この感光性熱硬化性樹脂組成物をスクリーン印刷により銅スルーホールプリント配

線板の全面に塗布し、熱風循環炉に入れ、80℃で20分間乾燥を行った以外は実施例1と同様の方法によりソルダーレジストパターンを形成した。

【0069】実施例12

活性エネルギー線硬化製樹脂〔ACA-250（ダイセル化学社製）〕	30.0部
製造例7（感光性プレポリマー）で得られた樹脂	10.0部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	13.0部
トリメチロールプロパンアクリレート	4.0部
イルガーキュアー369（チバーガイギー社製）	3.0部
イソプロピルチオキサントン	1.0部
硫酸バリウム	16.0部
微粒タルク	3.0部
エロジール#200（日本アエロジール社製）	1.0部
フタロシアニン・グリーン	0.5部
フローレンAC-300（共栄社油脂製）	1.0部
ジシアンジアミド	1.0部
メルカプトリアゾール	1.0部
シランカップリング剤	0.5部
YX-4000（油化シェル社製）	15.0部
合計	100.0部

上記成分を予備混合後、3本ロールミルで2回混練し、感光性熱硬化性樹脂組成物を調製し、粒度を測定したところ15 μ m以下であった。この感光性熱硬化性樹脂組成物をスクリーン印刷により銅スルーホールプリント配

線板の全面に塗布し、熱風循環炉に入れ、80℃で20分間乾燥を行った以外は実施例1と同様の方法によりソルダーレジストパターンを形成した。

【0070】比較例1

製造例6（感光性プレポリマー）で得られた樹脂	45.0部
ジアリルフタレートプレポリマー（大阪曹達（株）製）	5.0部
セルソルブアセテート	5.0部
トリメチロールプロパントリアクリレート	4.0部
トリエチレングリコールジアクリレート	3.0部
2-メチル-〔4-（メチルチオ）フェニル〕-2-	
モルフォリノ-1-プロパンノン	3.0部
イソプロピルチオキサントン	2.5部
クレ-	11.0部

微粒タルク	5.0部
フタロシアニン・グリーン	0.5部
フローレンAC-300(共栄社油脂社製)	1.0部
YX-4000(油化シェル(株)製)	12.0部
ジシアンジアミド	2.0部
2E4N-CNS(四国化成工業(株)製硬化剤)	1.0部
合計	100.0部

上記配合成分に変更した以外は、実施例1と同様の方法で感光性熱硬化性樹脂組成物を調製し、粒度を測定したところ25 μ m以下であった。この感光性熱硬化性樹脂組成物をスクリーン印刷により銅スルーホールプリント

配線板の全面に塗布した以外は実施例1と同様の方法によりソルダーレジストパターンを形成した。

【0071】比較例2

製造例7(感光性プレポリマー)で得られた樹脂	45.0部
ジアリルフタレートプレポリマー(大阪曹達(株)製)	5.0部
セロソルブアセテート	5.0部
トリメチロールプロパントリアクリレート	4.0部
トリエチレングリコールジアクリレート	3.0部
2-メチル-〔4-(メチルチオ)フェニル〕-2-	
モルフォリノー1-プロパノン	3.0部
2,4-ジイソプロピルチオキサントン	2.5部
クレー	11.0部
微粒タルク	5.0部
フタロシアニン・グリーン	0.5部
フローレンAC-300(共栄社油脂社製)	1.0部
YX-4000(油化シェル(株)製)	12.0部
ジシアンジアミド	2.0部
2E4N-CNS(四国化成工業(株)製硬化剤)	1.0部
合計	100.0部

上記配合成分に変更した以外は、実施例1と同様の方法で感光性熱硬化性樹脂組成物を調製し、粒度を測定したところ25 μ m以下であった。この感光性熱硬化性樹脂組成物をスクリーン印刷により銅スルーホールプリント

配線板の全面に塗布した以外は実施例1と同様の方法によりソルダーレジストパターンを形成した。

【0072】比較例3

製造例8(感光性プレポリマー)で得られた樹脂	35.0部
カルビトールアセテート	10.0部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	3.0部
ジエチレングリコールジアクリレート	3.0部
ベンジルジメチルケタール	3.0部
N,N-ジメチルアミノアセトフェノン	1.5部
硫酸バリウム	10.0部
無定形シリカ	15.0部
フタロシアニン・グリーン	0.5部
フローレンAC-300(共栄社油脂社製)	1.5部
アラルダイトPT810(チバーガイギー社製)	15.0部
ジシアンジアミド	2.0部
2P4MHZ(四国化成工業(株)製硬化剤)	0.5部
合計	100.0部

上記配合成分に変更した以外は、実施例1と同様の方法で感光性熱硬化性樹脂組成物を調製し、粒度を測定したところ20 μ m以下であった。この感光性熱硬化性樹脂組成物を用いて実施例1と同様の方法によりソルダーレジストパターンを形成した。

【0073】上記実施例1～12及び比較例1～3において得られたソルダーレジスト用樹脂組成物及びソルダーレジストパターンの諸特性について試験した結果を表1～3に示す。実施例1～12及び比較例1～3の感光性ソルダーレジストを面処理済のパターン形成してある

銅張り積層板全面にスクリーン印刷により30～40 μ mの厚さに塗布した。その後80℃の熱風循環式乾燥機で20分乾燥させ所望のパターンのネガフィルムを密着させ、波長365nmでの強度が25mW/cm²の紫外線を10秒間照射（紫外線の照射光量をオーク製作所（株）の積算光量計を用い150mJ/cm²照射露光した。ただし、比較試料は750mJ/cm²照射したものを試験試料とした。同一基板作成方法では、特性評価が行えなかつた為）、それぞれに現像液で60秒間現像し、次いで150℃の熱風循環式乾燥機で60分加熱硬化させた。得られたサンプルについて、乾燥後の指触乾燥性、感光性、現像性（現像後の塗膜状態）、密着性、塗膜硬度、耐酸性、耐アルカリ性、耐溶剤性、耐メッキ性、ハンダ耐熱性、耐ケンコ性、絶縁抵抗、加湿下での絶縁抵抗、解像性、吸水率、感度、露光後の臭気を評価した。なお、下記表1～3の各性能の試験方法及び評価判定については下記のとおりである。

【0074】1) 指触乾燥性

銅スルーエッチング回路基板にスクリーン印刷で塗布後、熱風循環式乾燥炉にいれ、80℃で20分乾燥後指で塗布面を強く押し張り付性を調査し、塗膜の状態を判定した。

- ◎：全くベタツキや指紋跡が認められないもの。
- ：表面が僅かにベタツキと指紋跡がみられるもの。
- △：表面が顕著にベタツキと指紋跡がみられるもの。
- ×：表面が完全にベタツキ状態のもの。

2) 感光性試験

365nmの波長の紫外線の照射光量をオーク製作所（株）製の積算光量計を用い50mJ/cm²、100mJ/cm²および150mJ/cm²照射し、それぞれ現像液で2kg/cm²のスプレー圧で60秒間現像せしめた後の塗膜の状態を目視判定した。

- ◎：全く変化が認められないもの
- ：表面がわずかに変化しているもの
- △：表面が顕著に変化しているもの
- ×：塗膜が脱落するもの

2) 現像性試験

それぞれフォトリソマスクを通し365nmの波長の紫外線の照射光量をオーク製作所（株）製の積算光量計を用い150mJ/cm²照射したものをテストピースとした。比較試料は750mJ/cm²照射したものをテストピースとし、それぞれ現像液で2kg/cm²のスプレー圧で20秒、40秒および60秒間現像を行った後の未露光部の除去された状態を目視判定した。

- ◎：完全に現像ができたもの
- ：表面に薄く現像されない部分があるもの
- △：全体的に現像残りがあるもの
- ×：ほとんど現像されていないもの

4) 密着性試験

それぞれフォトリソマスク365nmの波長の紫外線の照射光

量をオーク製作所（株）製の積算光量計を用い150mJ/cm²照射したものを試験片とした。ただし、比較試料は750mJ/cm²照射したものをテストピースとし、それぞれの現像液で2kg/cm²のスプレー圧で60秒間現像を行った後、各々の条件でポストキュアしテストピースとし、JIS D 0202の試験方法に従って基盤目状のクロスカットを入れ、次いでセロハンテープによるピーリングテスト後の剥離の状態を目視判定した。

- ◎：100/100に全く剥れないもの
- ：100/100でクロスカット部が少し剥れたもの
- △：50/100～90/100
- ×：0/100～50/100

5) 鉛筆硬度試験

密着性試験（4）と同じテストピースをそれぞれ、JIS K 5400の試験方法に従って1kgの荷重で硬度を測定した。

6) 耐熱性試験

密着性試験（4）と同じテストピースをそれぞれ、10容量%硫酸水溶液に20℃で30分間浸漬後取り出し、塗膜の状態と密着性を総合的に判定評価した。

- ◎：全く変化が認められないもの
- ：ほんの僅か変化しているもの
- △：顕著に変化しているもの
- ×：塗膜にフクレあるいは膨潤脱落があるもの

7) 耐アルカリ性試験

10容量%硫酸水溶液を10重量%水酸化ナトリウム水溶液に変えた以外は耐酸性試験（6）と同様に試験評価した。

8) 耐溶剤性試験

10容量%硫酸水溶液をアセトンに変えた以外は、耐酸性試験（6）と同様に試験評価した。

9) 耐メッキ性試験

密着性試験（4）と同じテストピースをそれぞれ、「オートロネクスC I」（米国セルレックス社製メッキ液）を用い30℃の液温で1A/dm²の電流密度により9分間メッキを行って1.5 μ mの厚さの金を析出させた後の塗膜の状態を耐酸性試験と同様に評価した。

10) 耐はんだ性試験

密着性試験（4）と同じテストピースをそれぞれ、JIS C 6481の試験方法に従って、260℃のはんだ浴に10秒間浸漬を1回および3回行った後の塗膜の状態を耐酸性試験と同様に評価した。

11) 耐ケンコ性試験

密着性試験（4）と同じテストピースをそれぞれ、JIS C 6481の試験方法に従って、260℃のはんだ浴に10秒間浸漬を1回および3回行った後の塗膜の状態を耐酸性試験と同様に評価した。ただし、使用するフラックスはK-183（ α -メタル社製）を塗布し、同様の試験をおこなった。

12) 絶縁抵抗測定

IPC-B-25のくし型テストパターンBを用い、それぞれ密着性試験(4)と同様の条件でテストピースを作成し、相対温度85℃相対湿度92%、直流50V印加の条件での槽内で絶縁抵抗を測定した。

13) 解像性測定

それぞれフォトマスク(ライン/スペース25 μ mから300 μ mのものを使用)を通し365nmの波長の紫外線の照射光量をオーク製作所(株)製の積算光量計を用い150mJ/cm²照射したものをテストピースとした。ただし、比較試料は750mJ/cm²照射したものをテストピースとし、それぞれの現像液で2kg/cm²のスプレー圧で60秒間現像を行った後の露光部のラインの残存とスペースの抜け性の状態を目視判定した。

14) 吸水率測定

それぞれフォトマスクを通し、365nmの波長の紫外線の照射光量をオーク製作所(株)製の積算光量計を用い150mJ/cm²照射したものをテストピースとした。ただし、比較試料は750mJ/cm²照射したものをテストピースとし、それぞれの現像液で2kg/cm²のスプレー圧で60秒間現像を行った後150℃、60分間の条件でポストキュアしテストピースとした。ただし、ガラス

エポキシ基板(FR-4)を使用し試験試料とするとばらつきが大きいため、セラミックボードを試験片とした。密着性試験(4)と同様の条件でテストピースを作成し、85℃の温度下で相対湿度90%の条件下で120時間さらした後吸水変化を測定した。

15) 感度測定

365nmの波長の紫外線の照射光量をオーク製作所(株)製の積算光量計を用い150mJ/cm²照射し、それぞれの現像液で2kg/cm²のスプレー圧で60秒間現像を行った後の塗膜の状態を目視判定した。フォトマスクはステップタブレットを使用(ストファー社製)。

16) 臭気測定

それぞれフォトマスクを通し、365nmの波長の紫外線の照射光量をオーク製作所(株)製の積算光量計を用い150mJ/cm²照射したものを試験片とした。ただし、比較試料は750mJ/cm²照射したものをテストピースとし、露光後のフィルムを取るときの臭気と150℃、60分間の条件でポストキュア後の乾燥機を開けた時の臭気の有無を測定した。

【0075】

表-1

性 能		実 施 例					
		1	2	3	4	5	6
指触乾燥性		◎	◎	○	◎	◎	○
感 光 性	50 mJ/cm ²	○	○	△	△	○	△
	100 mJ/cm ²	◎	○	○	○	○	○
	150 mJ/cm ²	◎	◎	◎	◎	◎	◎
現 像 性	30秒	◎	◎	◎	△	○	○
	60秒	◎	◎	◎	○	◎	◎
	90秒	◎	◎	◎	◎	◎	◎
密 着 性		◎	◎	◎	◎	◎	◎
鉛筆硬度		6H	6H	6H	6H	6H	6H
耐 酸 性		◎	◎	○	○	◎	◎
耐アルカリ性		◎	◎	○	○	◎	◎
耐溶剤性		◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐メッキ性		◎	◎	○	◎	◎	◎
耐はんだ性		◎	◎	○	○	◎	◎
耐ケンコ性(K-183)		◎	◎	◎	○	◎	◎
絶縁抵抗 (Ω)		3E7	7E6	5E5	4E6	8E6	6E5
加湿抵抗 (Ω)		9E3	8E3	9E2	7E3	8E3	9E2
解像性 (μm)		25	25	50	50	75	50
吸水率 (%)		0.05	0.08	0.09	0.20	0.05	0.10
感度 (ステップ段数)		10	10	9	9	10	9

露光後の臭気	◎	◎	◎	◎	◎	×
--------	---	---	---	---	---	---

表 - 2

性 能		実 施 例					
		7	8	9	10	11	12
指触乾燥性		○	◎	◎	◎	◎	◎
感 光 性	50 mJ/cm ²	△	△	△	○	○	△
	100 mJ/cm ²	○	○	○	◎	○	○
	150 mJ/cm ²	◎	◎	◎	◎	◎	◎
現 像 性	3 0 秒	△	△	△	◎	◎	○
	6 0 秒	○	◎	◎	◎	◎	◎
	9 0 秒	◎	◎	◎	◎	◎	◎
密 着 性		◎	◎	◎	◎	◎	◎
鉛筆硬度		6H	6H	6H	6H	6H	6H
耐 酸 性		◎	◎	◎	◎	◎	○
耐アルカリ性		◎	◎	◎	◎	◎	○
耐溶剤性		◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐メッキ性		◎	◎	◎	◎	◎	○
耐はんだ性		◎	◎	◎	◎	◎	○
耐ケンコ性 (K-183)		◎	◎	◎	◎	◎	◎
絶縁抵抗 (Ω)		5E7	6E7	6E7	4E7	8E6	6E5
加湿抵抗 (Ω)		8E3	5E3	5E3	9E3	8E3	8E2
解像性 (μm)		75	100	100	25	25	50

吸水率 (%)	0.10	0.07	0.08	0.05	0.08	0.09
感度 (ステップ段数)	9	8	8	11	11	10
露光後の臭気	◎	◎	◎	◎	◎	◎

表-3

性 能		比 較 例		
		1	2	3
指触乾燥性		○	○	△
感 光 性	50 mJ/cm ²	×	×	×
	100 mJ/cm ²	×	×	×
	150 mJ/cm ²	△	×	×
現 像 性	3 0 秒	△	×	△
	6 0 秒	◎	○	◎
	9 0 秒	◎	◎	◎
密 着 性		◎	◎	◎
鉛筆硬度		6H	6H	7H
耐 酸 性		△	△	×
耐アルカリ性		○	△	△
耐溶剤性		△	○	○
耐メッキ性		○	△	×
耐はんだ性		○	○	◎
耐ケンコ性 (K-183)		×	×	×
絶縁抵抗 (Ω)		3E6	5E5	4E4
加湿抵抗 (Ω)		4E2	5E1	2E1

解像性 (μm)	100	150	200
吸水率 (%)	0.5	1.0	2.0
感度 (ステップ段数)	5	3	3
露光後の臭気	×	○	×

上記表 1 ～ 3 中、絶縁抵抗及び加湿抵抗の E 1 ～ 7 は、抵抗値の乗数部分を示す。即ち、E 1 は $\times 10^7$ 、E 2 は $\times 10^8$ 、E 3 は $\times 10^9$ 、E 4 は $\times 10^{10}$ 、E 5 は $\times 10^{11}$ 、E 6 は $\times 10^{12}$ 、E 7 は $\times 10^{13}$ を示す。例えば、2 E 3 は $2 \times 10^9 \Omega$ を意味する。露光後の臭気は、露光後フィルムをはがすときに臭いがすることを示す。

【 0 0 7 6 】

【発明の効果】本発明の光重合性熱硬化性樹脂組成物

は、ソルダーレジストに要求される、コーティング性、乾燥性、タック性、光硬化性、現像性、熱硬化性、ボットライフ・シェルフライフ、はんだ耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性、密着性、電気絶縁性、耐電食性、加湿下の電気特性、耐メッキ性、防錆処理基板上の密着性などの総合的な性質において顕著に優れている。そして希及び弱アルカリ水溶液で現像可能であり、臭気等の発生もなく環境面でも優れたものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 3/28			H 0 5 K 3/28	D